

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

57

Int. Cl.:

C 07 d, 55/40

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

DEUTSCHES PATENTAMT



52

Deutsche Kl.: 12 p, 10/05

10

11

20

22

43

Offenlegungsschrift 2 244 543

Aktenzeichen: P 22 44 543.8-44

Anmeldetag: 11. September 1972

Offenlegungstag: 11. April 1974

Ausstellungspriorität: —

51

Unionspriorität

52

Datum: —

53

Land: —

51

Aktenzeichen: —

54

Bezeichnung: Tri-(2,3-dibrompropyl)-isocyanurat, Verfahren zu dessen Herstellung sowie dessen Verwendung als flammhemmender Zusatz für Polymere

61

Zusatz zu: —

62

Ausscheidung aus: —

71

Anmelder: Interorgana Chemiehandel GmbH, 5000 Köln

Vertreter gem. § 16 PatG: —

72

Als Erfinder benannt: Marschner, Gerhardt, 2000 Hamburg

Prüfungsantrag gemäß § 28 b PatG ist gestellt

2 244 543

ORIGINAL INSPECTED

UEXKÜLL & STOLBERG

2 HAMBURG 52

BESELERSTRASSE 4

PATENTANWÄLTE

DR. J.-D. FRHR. von UEXKÜLL

DR. ULRICH GRAF STOLBERG

DIPL.-ING. JÜRGEN SUCHANTKE

2244543

INTERORGANA

Chemiehandel GmbH

(9692)

5000 Köln 1

Worringer Str. 25

Hamburg, 31. August 1972

Tri-(2,3-dibrompropyl)-isocyanurat, Verfahren
zu dessen Herstellung sowie dessen Verwendung
als flammhemmender Zusatz für Polymere

Viele Kunststoffe sind brennbar, wenn sie keine flammfestmachenden Zusätze enthalten; insbesondere gilt dies für Polyolefine, Polystyrol, Polymethacrylate, Polyvinylacetat, Polyvinylacetale, Polyamide, ungesättigte Polyesterharze und ganz besonders für Polyurethane. Einige Kunststoffe sind weniger leicht brennbar und verlöschen bei Entfernen einer äußeren Flamme, z.B. Polyvinylchlorid, Polycarbonate und Epoxidharze; nur ganz wenige Kunststoffe sind überhaupt unbrennbar, z.B. Fluorkunststoffe, wie Polytetrafluoräthylen.

Beim Brennen von Kunststoffen unterscheidet man im allgemeinen zwei Phasen, nämlich

- 1) Abspaltung flüchtiger Pyrolyseprodukte beim Erhitzen des Kunststoffes und
- 2) Entzünden der Pyrolyseprodukte und selbständiges Weiterbrennen derselben.

Man kennt eine Reihe von flammwidrigen Zusätzen für Kunststoffe, welche sowohl in die erste als auch in die zweite Phase eingreifen können. Die flammhemmende Wirkung der Zusätze kann entweder auf einer Beeinflussung der Pyrolyse (Phase 1) zugunsten der Bildung schwerer entflammbarer flüchtiger Produkte oder durch Ausbildung eines schützend wirkenden Kohleüberzuges beruhen oder das Flammenschutzmittel liefert selbst gasförmige Produkte, welche den Brennvorgang (Phase 2) ersticken oder inhibieren, indem radikalische Kettenreaktionen abgebrochen werden. Dieser letztere Mechanismus wird insbesondere für halogenhaltige flammwidrige Zusatzmittel angenommen.

Die bislang bekannten flammhemmenden Zusatzstoffe für Kunststoffe gehören im wesentlichen zu einer der drei folgenden Gruppen:

- 1) Anorganische Zusatzstoffe

Hierbei handelt es sich in der Regel um feste, in organischen Medien unlösliche Stoffe, welche deshalb in flüssigen organischen Medien zum Absetzen neigen. Das bekannteste Mittel

dieser Art ist Antimontrioxid, dessen Wirkung in der Regel durch chlorhaltige Zusätze synergistisch erhöht wird. Weitere anorganische Zusatzstoffe sind Antimontrichlorid sowie ferner Ammoniumphosphat, Borsäure, Ammoniumsulfamat und Dicyandiamid. Neben der Unlöslichkeit ist ein weiterer Nachteil dieser Zusatzstoffe darin zu sehen, daß sie in der Regel die Transparenz der Kunststoffe herabsetzen.

2) Organische Phosphorverbindungen

Diese Verbindungen sind in der Kunststofftechnologie als Weichmacher seit langem bekannt, wobei sich gezeigt hat, daß sie darüber hinaus auch flammhemmende Eigenschaften aufweisen. Für viele Einsatzgebiete, z.B. für die Herstellung von Hartschaumstoffen, ist jedoch die weichmachende Wirkung nicht erwünscht. Es kommt hinzu, daß viele organische Phosphate zum Ausschwitzen neigen.

3) Organische Halogenverbindungen

Bei dieser Gruppe ist zwischen inerten Zusatzstoffen und reaktiven Additiven zu unterscheiden.

a) Inerte Zusatzstoffe

Hierzu gehören Chlorparaffine und flüssige chlorierte Diphenyle sowie festes perchloriertes Diphenyl. Weiterhin ist die Verwendung von Diels-Alder-Addukten des Hexachlorcyklopentadiens bekannt. Die Verbindungen haben

zum Teil eine weichmachende Wirkung; darüber hinaus sind viele in den üblichen organischen Medien unlöslich.

b) Reaktive Zusatzstoffe

Gelegentlich ist es erwünscht, flammhemmend wirkende Monomere in das Polymere einzupolymerisieren. Hierzu finden reaktionsfähige Zusatzstoffe Verwendung, welche aufgrund reaktionsfähiger Doppelbindungen oder reaktiver Gruppen befähigt sind, an der Polymerisation teilzunehmen. Beispiele sind Tetrabrombisphenol A (für Epoxidharze), sowie HET-Säureanhydrid und Tetrabromphthalsäureanhydrid (für ungesättigte Polyesterharze). Die Verwendbarkeit dieser Zusatzstoffe ist auf spezielle Polymere beschränkt.

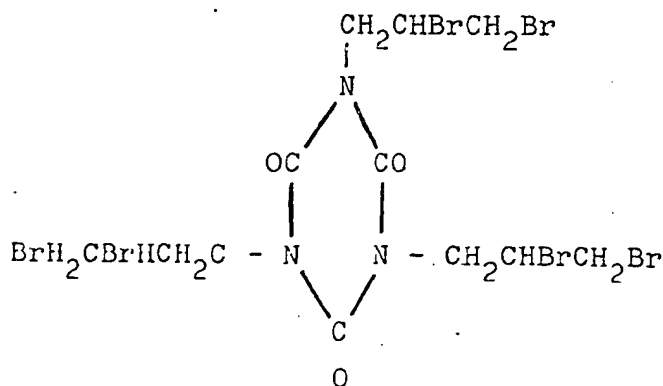
Es besteht ein erheblicher Bedarf für neue flammhemmende Zusatzstoffe für Polymere, welche sich gegenüber den vorbekannten Mitteln dadurch auszeichnen, daß sie

- 1) in organischen Medien löslich sind und sich dadurch vollkommen homogen verteilen lassen, ohne daß die Gefahr des Absetzens besteht,
- 2) chemisch nicht reaktiv sind und somit den unterschiedlichsten Polymeren zugesetzt werden können, ohne daß die Gefahr einer nicht erwünschten Teilnahme an der Polymerisationsreaktion besteht, und

- 3) keine weichmachenden Eigenschaften aufweisen, damit sie die physikalischen Eigenschaften des behandelten Polymeren nicht verändern.

Es wurde überraschend gefunden, daß ein neues Isocyanurat-derivat, nämlich das Tri-(2,3-dibrompropyl)-isocyanurat ein Zusatz für Polymere mit hervorragender flammhemmender Wirkung ist, welcher gleichzeitig die zuvor genannten Eigenschaften aufweist, nämlich in vielen organischen Medien löslich ist, geringe chemische Reaktionsfähigkeit, insbesondere auch keine reaktiven Wasserstoffatome besitzt und welcher keine weichmachenden Eigenschaften hat.

Das Tri-(2,3-dibrompropyl)-isocyanurat, welches die nachfolgende Strukturformel aufweist



läßt sich durch Bromierung von Triallylisocyanurat gewinnen. In Eisessig, dem üblichen Lösungsmittel für Bromierungen,

läßt sich die Reaktion nur schwierig durchführen, da sowohl das Reaktionsprodukt als auch teilbromierte Zwischenverbindungen unlöslich ausfallen; auch höher siedende Lösungsmittel wie Tetrachlorkohlenstoff oder Chloroform haben sich insofern als weniger geeignet erwiesen, als die Ausbeuten bei Reaktionstemperaturen oberhalb von 50°C stark abfallen. Erfindungsgemäß wird die Reaktion so geführt, daß die Temperatur während der Bromierung etwa 50°C nicht übersteigt; besonders bevorzugt findet deshalb als Lösungsmittel Methylenchlorid Verwendung.

Tri-(2,3-dibrompropyl)-isocyanurat kann zahlreichen Polymeren zugesetzt werden und erweist sich dabei als hervorragend wirkendes flammhemmendes Mittel. Die dabei Verwendung findenden Mengen richten sich nach der jeweiligen chemischen Zusammensetzung des Polymeren, sowie nach dessen physikalischem Zustand. Normalerweise reichen Mengen von etwa 2 bis 15, insbesondere 5 bis 10 Gew.%, bezogen auf das Polymere, aus, um selbstlöschende Eigenschaften zu erzielen.

Besonders geeignet ist das erfindungsgemäße Flammenschutzmittel für Polyurethane, insbesondere auch Hartschäume aus Polyurethanen, da es nicht weichmachend wirkt. Besonders hervorzuheben ist, daß sich die Verbindung in aromatischen Isocyanaten leicht und ohne Reaktion löst. Die Zusatzmenge für

Polyurethane liegt in der Regel bei etwa 10 Gew.%, doch reichen zum Beispiel bei geschlossenporigen Schäumen schon Mengen von 8 Gew.% zur Erzielung selbstlöschender Eigenschaften aus.

Phenolharze finden in großem Umfang zur Imprägnierung von verschiedenen Substraten Verwendung. Beispielsweise werden Papiere für Luftfilter in Kraftfahrzeugen mit Phenolharzen imprägniert. Für solche Imprägnierharze ist ein nicht weichmachendes lösliches Additiv besonders wertvoll; Tri-(2,3-dibrompropyl)-isocyanurat hat sich als hervorragend geeignet erwiesen. In diesem Fall ist die Zusatzmenge von der Brennbarkeit des zu imprägnierenden Substrates stark abhängig und muß deshalb im Einzelfall empirisch bestimmt werden.

Tri-(2,3-dibrompropyl)isocyanurat löst sich in niederen monomeren Acrylaten und Methacrylaten und kann deshalb vor deren Polymerisation zu Acrylharzen zugesetzt werden. Der Zusatz bleibt in den Polymeren klar und ohne weichmachende Wirkung gelöst.

Bei der Herstellung von Schaumstoffen aus Polystyrol muß aus technologischen Gründen der flammhemmende Zusatz vor der Polymerisation zugefügt werden, darf jedoch an der Poly-

merisation nicht teilnehmen und soll aus dem Endprodukt nicht ausschwitzen und dieses auch nicht weichmachen. Alle diese Bedingungen werden von Tri-(2,3-dibrompropyl)-isocyanurat erfüllt, wobei es sich als weiterer wesentlicher Vorteil erweist, daß die Verbindung in monomerem Styrol löslich ist.

Auch für die Verwendung als flammhemmender Zusatz in Epoxidharzzusammensetzungen erweist sich die Löslichkeit der erfindungsgemäßen Verbindung neben der fehlenden Weichmachere Wirkung als besonders positiv. Die Verbindung kann sowohl im Epoxidharz als auch in dem Härter gelöst und in dieser Form zugesetzt werden. Lediglich mit Härtern auf Aminbasis besteht eine gewisse Unverträglichkeit. Zur Erzielung selbstlösender Eigenschaften können bereits 5 Gew.% der erfindungsgemäßen Verbindung ausreichen.

Tri-(2,3-dibrompropyl)-isocyanurat kann auch im Gemisch mit anderen flammhemmenden Additiven, vor allem Antimontrioxid, eingesetzt werden. Zur näheren Erläuterung der Erfindung sollen die nachfolgenden Beispiele dienen.

Beispiel 1

Herstellung von Tri-(2,3-dibrompropyl)-isocyanurat.

249 g (1 Mol) technisches Triallylisocyanurat (Gehalt mindestens 97 %) wurden zusammen mit 150 ml Methylenchlorid in einen mit

Tropftrichter, Rührwerk und gut wirksamem Rückflußkühler ausgerüsteten Rundkolben gegeben. Der Tropftrichter wurde mit 481 g Brom (3,009 Mol) und 150 ml Methylenchlorid beschickt. Unter stetigem mechanischem Rühren wurde die Bromlösung innerhalb von 90 Minuten zum vorgelegten Triallylisocyanurat zugesetzt. Die Reaktion sprang sofort an (Entfärbung) und das Methylenchlorid geriet nach wenigen Minuten ins Sieden. Die Reaktion war beendet, als eine leichte gelbbraune Bromfärbung mindestens 10 Minuten lang bestehen blieb.

Zur Aufarbeitung wurde das Reaktionsgemisch mit 500 ml Petroläther (Siedebereich 60-90°C) versetzt und unter Rühren gekühlt. Das Reaktionsprodukt kristallisierte als weißes feines Pulver mit schwachem Gelbstich aus. Nach Kühlen über Nacht auf 8°C zur Vervollständigung der Kristallisation wurde ohne Nachwaschen scharf abgesaugt. Der Filterkuchen wurde anschließend mit 500 ml Methanol verrieben und erneut abgesaugt. Nach mehrmaligem Waschen mit destilliertem Wasser wurde bei 80°C an der Luft getrocknet. Das eingesetzte Lösungsmittel kann auf bekannte Weise durch Destillation aufgearbeitet und erneut verwendet werden.

Die Ausbeute an Tri-(2,3-dibrompropyl)-isocyanurat lag bei verschiedenen Ansätzen zwischen 90 und 95 % der Theorie. Die Verbindung wurde als weißes staubfeines kristallines Pulver er-

halten, dessen Schmelzpunkt bei 110°C liegt. Zersetzung tritt bei 200°C unter Verfärbung und Freisetzung von HBr ein.

Die Verbindung ist leicht löslich in Methylenchlorid, Estern, Ketonen und aromatischen Kohlenwasserstoffen. Sie ist sehr schwer löslich in aliphatischen Kohlenwasserstoffen und Alkoholen und unlöslich in Wasser.

Beispiel 2

Ein Polyurethanhartschaum mit selbstlöschenden Eigenschaften wurde durch Reaktion von Diphenylmethan-4,4'-diisocyanat (im Handel unter der Bezeichnung Desmodur 44) und einem verzweigten Polyester aus Adipinsäure, Phthalsäure und Triol (im Handel unter der Bezeichnung Desmophen) hergestellt, wobei dem Diisocyanat 8 Gew.% (bezogen auf das fertige Polymere) Tri-(2,3-dibrompropyl)-isocyanurat vor der Polyaddition zugesetzt wurden. Die Herstellung des Hartschaumes erfolgte in an sich bekannter Weise, wobei ein Hartschaum erhalten wurde, welcher sich im ASTM-Test als selbstlöschend erwies. Die physikalischen Eigenschaften des Hartschaumes stimmten mit denen eines unbehandelten Schaumes überein.

Beispiel 3

Analog wurde ein Polyurethanweichschaum aus Toluylen-diisocyanat und einem linearen Polyäther auf Basis von Propylenoxid/Äthylenoxid in an sich bekannter Weise hergestellt, wobei 8 Gew.% (bezogen auf das fertige Polymere) Tri-(2,3-dibrompropyl)-isocyanurat zugefügt wurden. Der Schaum war selbstlöschend.

Patentansprüche

1. Tri-(2,3-dibrompropyl)-isocyanurat.
2. Verfahren zur Herstellung von Tri-(2,3-dibrompropyl)-isocyanurat, dadurch gekennzeichnet, daß man Triallylisocyanurat bei Temperaturen unter 50°C in einem inerten organischen Lösungsmittel mit äquimolaren Mengen Brom umsetzt.
3. Verfahren gemäß Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß man als organisches Lösungsmittel Methylenchlorid verwendet.
4. Verwendung von Tri-(2,3-dibrompropyl)-isocyanurat als flammhemmender Zusatz zu Polymeren, insbesondere Polyurethanen.

ugs:kö